



Choix des composantes et spéciation d'une solution

Anne Coudrain-Ribstein, Philippe Jamet

► To cite this version:

Anne Coudrain-Ribstein, Philippe Jamet. Choix des composantes et spéciation d'une solution. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II, 1989. ird-01230615

HAL Id: ird-01230615

<https://hal.ird.fr/ird-01230615>

Submitted on 18 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Choix des composantes et spéciation d'une solution

Anne COUDRAIN-RIBSTEIN et Philippe JAMET

Résumé — Une méthode de calcul de spéciation d'une solution en milieu fermé ou à l'équilibre thermodynamique avec des phases minérales ou gazeuses est présentée. Chaque espèce est exprimée en fonction d'une base de composantes. Le choix optimal des composantes en fonction des conditions de spéciation permet de poser de façon claire les inconnues et les équations, et de réduire l'importance des calculs et des problèmes numériques.

Chemical components and speciation of a solution

Abstract — A method for computing a solution speciation in a closed system or at equilibrium with respect to mineral or gas phases is presented. Each species is expressed as a function of a basis of components. An optimum choice of these components in relation to the prescribed conditions makes it possible on one hand, to clearly pose the unknowns and the equations, and on the other hand, to reduce computer time and numerical problems.

Abridged English Version — Speciation is the distribution of chemical elements (Na, H, Cl, O, etc.) among the species $[H_2O, HCO_3^-, CaCO_3(s), CO_2(g)]$ of the system under consideration. The speciation is computed in order to verify the coherence of a solution analysis and to determine its saturation state with respect to different phases, or to simulate the dissolution or precipitation of minerals (gases) under prescribed assumptions.

Like many other geochemical codes (WATEQ [1], EQUIL [2], MINEQL [3]), the method presented here is based on the use of an equilibrium relation for each reaction in the aqueous phase. In these codes, the set of equations is established for a fixed set of unknowns. Our purpose is to demonstrate why it is important to choose the unknowns as a function of the prescribed conditions of the speciation and how to do it. The geochemical code CHIMERE [4] uses this method.

Assuming a system defined by N_e species and N_r independent equations (order of the reaction matrix $[v_{N_r, N_e}]$ [equation (1)] equals N_r), the dimension of the set of species is N_e [equation (2)]. So, each species may be expressed as a linear combination of the components from a basis (3) of this set [equations (4) and (5)].

A thermodynamic relation (6) is attributed to each secondary (*i.e.* not chosen as a component) species. Assuming that the reactions in the aqueous phase are at thermodynamic equilibrium, the activity of the secondary species may be expressed as a function of the components. The number of unknowns is then reduced from N_e to N_c . Moreover, including in the basis the species for which the activity is prescribed (known pH, equilibrium with respect to gas or mineral phase), one reduces the number of unknowns and the number of equations to be solved. Furthermore, the inclusion in the basis of the species with large concentrations may reduce numerical problems. For example, one chooses H_2O , and, for solutions near neutral conditions, HCO_3^- instead of CO_3^{2-} .

Finally, there remain N'_c unknowns: the activity of the components for which the prescribed condition is total concentration. A balance equation (7) in the aqueous phase is established for each of them.

The set of N'_c equations is nonlinear. This is caused by (i) the form of the equations, (ii) the processing of activity coefficients, or by (iii) the case of some minerals which might

Note présentée par Jean AUBOUIN.

exclusively precipitate or be dissolved. It is preferable to use the Newton-Raphson method for the first case (i) and iterations of a superior order for the other two cases (ii) and (iii).

When a basis is modified, the new set is still a basis if the order of the matrix $[\beta]$ (8) of the new basis coordinates, as a function of the old one, is N_c . The equations (9)–(12) give the matrix of stoichiometric coefficients, the thermodynamic constants and the total concentrations from to the new basis.

Let us illustrate the method with the simple case of a calco-carbonic system. If one knows the pH and the total concentrations of calcium and carbonates, the following basis can be used:

$$B = \{ \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Ca}^{++}, \text{HCO}_3^- \}$$

Then, two activities are prescribed: $|\text{H}_2\text{O}| = 1$ et $|\text{H}^+| = 10^{-\text{pH}}$, and two equations have to be solved (13). Once this first speciation is computed, one may compute the speciation of the solution at equilibrium for calcite and a prescribed partial pressure P^0 of $\text{CO}_2(g)$. In this case, the best basis is:

$$B' = \{ \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CaCO}_3(s), \text{CO}_2(g) \}$$

There are three prescribed activities: $|\text{H}_2\text{O}| = 1$, $|\text{CaCO}_3(s)| = 1$, $P_{\text{CO}_2} = P^0$. Only one equation remains, the one in H^+ . The value of the total concentration $\text{TOT}(\text{H}^+)$, from the new basis, is computed by equation (14). The equation to be solved is equation (15).

Note that the equation of neutrality does not have to be solved. The electric load of the system is included in the set of prescribed conditions (total concentrations or activities). A neutral system verifies equation (16).

The rule of phases may be expressed as follows: (i) the number of components with prescribed activities is less than the number of components; (ii) a basis includes only independent species (*i.e.* no reactions may exist between components).

The activity $|m|$ of a mineral is equal to the common saturation index. When it is respectively less than, equal to or more than one, the solution is under-saturated, at equilibrium, or over-saturated with respect to this mineral.

In conclusion, the equations of speciation are modified as a function of the prescribed conditions. This makes it possible, on one hand, to clearly pose the equations and the results of computations and, on the other, to reduce computer time and numerical problems. Thus, one can use geochemical codes in micro-computers. Moreover, using this method, one can build coupled models [4], taking into account the transport of a solution and geochemical reactions, without overly excessive computer time.

La spéciation est la répartition des éléments chimiques (Na, H, Cl, O, etc.) entre les différentes espèces $[\text{H}_2\text{O}, \text{HCO}_3^-, \text{CaCO}_3(s), \text{CO}_2(g)]$ de la solution et des phases minérales et gazeuses du système étudié. Son calcul permet soit de vérifier la cohérence de résultats d'une analyse chimique et de donner l'état de saturation de la solution vis-à-vis de différentes phases, soit de mener des simulations pour déterminer la composition de la solution et les quantités dissoutes ou précipitées correspondant à telles ou telles contraintes.

La spéciation peut être calculée sur la base des lois de la thermodynamique d'équilibre et des bilans de masse. Elle ne peut cependant être aisément calculée (à la main) que pour des systèmes très restreints. Aussi, depuis une vingtaine d'années, de nombreux modèles de calcul d'équilibre chimique ont été élaborés.

Il existe deux méthodes de calcul basées sur ces mêmes concepts. La première repose sur la recherche du minimum de l'énergie libre de Gibbs. La seconde conduit à établir une relation d'équilibre pour chaque réaction. Cette dernière, d'un formalisme plus concret et couramment utilisée dans les modèles géochimiques (WATEQ [1], EQUIL [2], MINEQL [3]) est la seule envisagée ici.

De façon classique dans les modèles géochimiques, l'ensemble des équations est posé pour un ensemble fixe de variables, qui est constitué par les activités de toutes les espèces chimiques, ou mieux, par les activités d'un sous-ensemble fixe d'espèces, appelé ici base de composantes. Notre propos est de présenter une méthode de calcul, utilisée pour élaborer le modèle CHIMERE [4], qui est basée sur le choix optimal des variables en fonction du problème posé. Ceci permet de poser le problème et les équations avec une grande clarté, et de plus, permet de minimiser les temps de calcul.

1. MÉTHODE DE CALCUL DE SPÉCIATION. — Soit N_e le nombre d'espèces chimiques et N_r le nombre de réactions du système envisagé. Chaque réaction peut s'écrire selon la formulation suivante où v_{rj} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce E_j dans la réaction r .

$$(1) \quad \sum_{j=1}^{N_e} v_{rj} E_j = 0.$$

Si les réactions sont indépendantes, c'est-à-dire que l'ordre de la matrice $[v_{N_r, N_e}]$ est égal à N_r , on peut considérer que l'ensemble des espèces est un espace vectoriel dont la dimension est N_c :

$$(2) \quad N_c = N_e - N_r$$

Une base de cet ensemble comprend N_c éléments, appelés ici composantes ([5], [6], [7]). Par exemple, les deux ensembles suivants sont des bases différentes d'un même système calco-carbonique :

$$(3) \quad B = \{H_2O, H^+, Ca^{++}, HCO_3^-\} \quad \text{et} \quad B' = \{H_2O, H^+, CaCO_3(s), CO_2(g)\}$$

Toute espèce E_j du système peut être exprimée comme une relation linéaire des N_c composantes dont les coefficients sont les coefficients stœchiométriques α_{ij} de la réaction de formation de cette espèce.

$$(4) \quad E_j = \sum_{i=1}^{N_c} \alpha_{ij} B_i.$$

Par exemple, selon la base B' , Ca^{++} s'exprime par :

$$(5) \quad Ca^{++} = -H_2O + 2H^+ + CaCO_3(s) - CO_2(g)$$

A un système donné on peut faire correspondre une matrice $[\alpha_{N_c, N_e}]$ (N_c lignes, N_e colonnes) des coefficients stœchiométriques de chaque composante de la base choisie dans chacune des N_e espèces. A chaque espèce secondaire, non retenue comme composante, on associe une constante thermodynamique K_j qui dépend des activités des composantes $|B_i|$ et de celle de cette espèce $|E_j|$.

$$(6) \quad K_j = \frac{\prod_{i=1}^{N_c} |B_i|^{\alpha_{ij}}}{|E_j|}$$

En supposant que les réactions dans la phase aqueuse ont atteint l'équilibre, on peut exprimer les activités des espèces secondaires comme une fonction de celles des composantes. Le problème est alors restreint au calcul de l'activité des N_c composantes et non plus des N_e espèces. Le nombre de contraintes chimiques, telles qu'activités ou concentrations totales imposées, doit être de N_c .

En choisissant comme composantes les espèces pour lesquelles l'activité est imposée (pH connu, équilibre vis-à-vis d'une phase gazeuse ou minérale), on diminue d'autant le nombre d'inconnues et d'équations à résoudre. De plus, pour diminuer les problèmes numériques, il est intéressant de retenir comme composantes les espèces dont les concentrations sont dominantes. Ainsi, par exemple on retiendra H_2O , et, dans des domaines de pH proche de la neutralité, HCO_3^- plutôt que CO_3^{--} .

Il reste finalement N'_c inconnues ($N'_c < N_c$), les activités des composantes pour lesquelles on impose une concentration totale. Pour chacune d'elles, on établit une équation de bilan qui exprime que la concentration totale connue dans la phase aqueuse $[TOT(B_i)]$ est égale à la somme des concentrations (E_j) des N_a espèces aqueuses affectées du coefficient stœchiométrique de la composante dans chacune de ces espèces.

$$(7) \quad TOT(B_i) = \sum_{j=1}^{N_a} \alpha_{ij}(E_j)$$

Pour résoudre ce système de N'_c équations, on remplace les concentrations des espèces secondaires par leur expression en fonction des activités des composantes et de la constante thermodynamique (6). Ce système a trois niveaux de non-linéarité.

Le premier est lié à la forme même des équations. La méthode d'itérations couramment employée dans les modèles géochimiques, et préconisée ici, est celle de Newton-Raphson (*cf.* par ex. [8]). Le deuxième est dû aux coefficients d'activités qui dépendent de la spéciation. Pour cela, on ajoute un niveau d'itération supérieur à celui de Newton-Raphson où l'on calcule les coefficients d'activité selon les formules empiriques, par exemple, de Davies (*cf.* par ex. [6]) pour des forces ioniques jusqu'à 0,5 ou de Bromley [9] pour des forces ioniques de 0,5 à 6. Le troisième est lié au traitement de certains solides qui pourraient être précipités de la solution mais, absents initialement du système, ne pourraient pas être dissous; ou inversement de minéraux pouvant être dissous mais ne pouvant pas, pour des raisons de cinétique, précipiter. A l'issue d'un calcul de spéciation, en fonction de la valeur des indices de saturation de ces minéraux, on fait progresser la précipitation ou la dissolution. Il est intéressant [10] de suivre l'algorithme suivant : à chaque itération on précipite le minéral dont l'indice de saturation est le plus fort, puis lorsque il n'y a plus de sur-saturation on dissout le minéral dont l'indice de saturation est le plus faible et on teste à nouveau s'il y a des sur-saturations.

2. LE CHANGEMENT DE BASE. — Lorsque l'on modifie une base B , on obtient une nouvelle base B' , si l'ordre de la matrice de passage $[\beta]$ est de N_c . Dans cette matrice, β_{ki} est le coefficient stœchiométrique de la composante B_k de l'ancienne base dans la composante B'_i de la nouvelle base.

$$(8) \quad [\beta] = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \dots & \beta_{1i} & \dots & \beta_{1N_c} \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \beta_{k1} & \dots & \beta_{ki} & \dots & \beta_{kN_c} \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \beta_{N_c1} & \dots & \beta_{N_ci} & \dots & \beta_{N_cN_c} \end{bmatrix}$$

Un changement de base affecte la matrice des coefficients stœchiométriques, les constantes thermodynamiques, et les concentrations totales des composantes. La nouvelle matrice des coefficients stœchiométriques $[\alpha'_{N_c N_e}]$ est obtenue par l'opération matricielle suivante.

$$(9) \quad [\alpha'] = [\beta]^{-1} [\alpha].$$

On peut montrer [4] que les constantes thermodynamiques K'_j selon la nouvelle base peuvent être calculées explicitement en fonction de celles (K_j , K_f) de l'ancienne base, selon la formule suivante où f est l'indice sur les composantes de la nouvelle base :

$$(10) \quad K'_j = \frac{K_j}{N_c \prod_{f=1}^{N_c} (K_f)^{\alpha_{fj}}}$$

Les concentrations totales selon la nouvelle base sont calculées par :

$$(11) \quad \text{TOT}(B_i)' = \sum_{k=1}^{N_c} \beta'_{ik} \text{TOT}(B_k)$$

où β'_{ik} est le coefficient stœchiométrique de la composante B'_i de la nouvelle base dans la composante B_k de l'ancienne base. Sous forme d'opération matricielle, le vecteur des N_c nouvelles concentrations totales est obtenu selon l'équation :

$$(12) \quad \{\text{TOT}'\} = [\beta]^{-1} \{\text{TOT}\}.$$

Illustrons ceci par un exemple. Si l'on connaît le pH et les concentrations totales en calcium et en carbonates d'une solution, on retiendra la base B précédente (3). Deux activités sont imposées : $|H_2O| = 1$ et $|H^+| = 10^{-\text{pH}}$. Il y a deux équations à résoudre :

$$(13) \quad \begin{cases} \text{TOT}(Ca^{++}) = (Ca^{++}) + (CaCO_3^0) \\ \text{TOT}(HCO_3^-) = (HCO_3^-) + (CO_3^{--}) + (H_2CO_3^0) + (CaCO_3^0) \end{cases}$$

Après ce premier calcul, pour calculer la spéciation de cette eau qui serait portée à l'équilibre vis-à-vis de la calcite et d'une pression partielle P^0 de $CO_2(g)$, on utiliserait la base B' (3). La valeur de la concentration totale de H^+ peut être calculée à partir des concentrations totales de la base précédente par :

$$(14) \quad \text{TOT}(H^+)' = \text{TOT}(H^+) + 2 \text{TOT}(Ca^{++}) - \text{TOT}(HCO_3^-)$$

La seule équation à résoudre est, dans ce cas, celle en H^+ :

$$(15) \quad \text{TOT}(H^+)' = (H^+) + 2(Ca^{++}) - (OH^-) - (HCO_3^-) - 2(CO_3^{--})$$

3. QUELQUES REMARQUES. — On peut remarquer que l'équation de neutralité électrique n'a pas à être posée pour le calcul de spéciation. La charge, nulle ou non, du système est en fait incluse dans les contraintes imposées (concentrations totales ou activités). Le calcul de la spéciation conserve nécessairement cette charge. Un système neutre vérifie l'équation suivante :

$$(16) \quad \sum_{i=1}^{N_c} z_i \text{TOT}(B_i) = 0$$

où z_i est la charge de la composante B_i .

On peut aussi noter que la règle des phases s'exprime en utilisant la notion de composantes de la façon suivante : (i) le nombre de composantes à activités fixées est au plus égal au nombre de composantes diminué de un; (ii) une base est nécessairement

constituée d'espèces indépendantes. Il ne peut pas y avoir de réactions mettant en jeu uniquement des composantes.

On peut enfin noter que, dans le développement précédent, l'activité $|m|$ d'un minéral est équivalente à l'indice de saturation communément utilisé. Si elle est respectivement inférieure, égale ou supérieure à un, la solution est sous-saturée, à l'équilibre ou sur-saturée vis-à-vis de ce minéral.

4. CONCLUSION. — Le système d'équations à résoudre est modifié en fonction du problème posé. C'est-à-dire que les contraintes du système numérique à résoudre sont identiques aux contraintes conceptuelles (activités ou concentrations totales imposées). L'intérêt est, d'une part, de permettre une analyse claire du problème et des résultats de calculs de spéciation, et d'autre part, de permettre des économies substantielles de temps de calcul et d'espace mémoire. Ainsi, on peut implanter sur des micro-ordinateurs des modèles simulant l'évolution géochimique d'un système lors de la variation de certaines contraintes (par exemple la température ou l'altération d'une roche) bien qu'une simulation corresponde à un grand nombre de calculs de spéciation. De plus, on peut construire, selon la méthode présentée ici, des modèles couplés [4] simulant le transport d'une solution tout en tenant compte de réactions géochimiques, sans que les résultats ne soient inextricables ou ne nécessitent des temps de calcul rédhibitoires.

Note remise le 16 mars 1989, acceptée le 2 mai 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. H. TRUESDELL et B. F. JONES, *J. Res.*, U.S. Geol. Survey, 2, (2), 1974, p. 233-248.
- [2] B. FRITZ, *Sc. Géologiques*, mém. 41, 1975, 153 p.
- [3] J. C. WESTALL, J. L. ZACHARY et F. M. M. MOREL, M.I.T., Techn. note 18, Cambridge, 1976, 91 p.
- [4] A. COUDRAIN-RIBSTEIN, *Th. es Sc.*, Strasbourg, 1988, 381 p.
- [5] J. W. GIBBS, Yale Univ. Press, New Haven, 1, 1906.
- [6] F. M. M. MOREL, Wiley & Sons, Londres, 1983, 446 p.
- [7] D. M. DI TORO, *Arbor Sci. Pub. Inc.*, Michigan, 1976, p. 233-255.
- [8] G. DHATT et G. TOUZOT, *Coll. Univ. Compiègne*, Maloine S.A., 1984, 543 p.
- [9] L. A. BROMLEY, *A.I.Ch.E. Journal*, 19, (2), 1973, p. 313-320.
- [10] F. M. MOREL et J. MORGAN, *Env. Sci. Tech.*, 6, (1), 1972, p. 58-67.

A. C.-R. : Laboratoire de Géologie appliquée,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, Tour n° 26, 75252 Paris Cedex 05;

Ph. J. : Centre d'Informatique géologique,
École nationale supérieure des Mines de Paris, 35, rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau.